# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-191357

(43)Date of publication of application: 11.07.2000

(51)Int.Cl.

CO4B 24/26 B01F 17/56 // C08F290/06 CO4B103:40

(21)Application number: 11-269128

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing:

22.09.1999

(72)Inventor: YUASA TSUTOMU

NIWA HIROKAZU\_

KAWAKAMI HIROKATSU TANAKA HIROMICHI HIRATA TAKESHI

(30)Priority

Priority number: 10300852

Priority date: 22.10.1998

Priority country: JP

# (54) CEMENT ADDITIVE

# (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cement additive excellent in fluidity retentivity, suitability to kneading with mortar and productivity and capable of shortening production time by incorporating a specified copolymer having repeating units including polyalkylene glycol ester units (I) and carboxylic acid units (II).

SOLUTION: The cement additive contains a copolymer having repeating units including polyalkylene glycol ester units of formula I and carboxylic acid units of formula II. In the formula I, R10 is a mixture of 3-7C oxyalkylenes; R2O is a mixture of 2-18C oxyalkylenes; R3 is a 1-3C hydrocarbon; (n) is 1-50; and (m) is 35-300. In the formula II, R4 is H or methyl; and M is H, a mono- or divalent metal, ammonium or an organic amine. The weight average molecular weight of the copolymer is usually 5,000-200,000. The copolymer may be produced by any method and solution polymerization or bulk polymerization using a polymerization initiator is, e.g. adopted. The polymerization temperature is usually in the range of 0-150° C.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-191357 (P2000-191357A)

(43)公開日 平成12年7月11日(2000.7.11)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FΙ	テーマコード( <del>参考</del> )		
C 0 4 B 24/26		CO4B 24/2	26 F		
		,	E		
B01F 17/56		B01F 17/5	56		
// C08F 290/06		C 0 8 F 290/06			
C 0 4 B 103:40					
		審查請求	未請求 請求項の数12 OL (全 17 頁)		
(21)出願番号	特願平I1-269128	(71)出願人 0	00004628		
		₽	朱式会社日本触媒		
(22)出顧日	平成11年9月22日(1999.9.22)	7	大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号		
		(72)発明者 第	<b>身浅 務</b>		
(31)優先権主張番号	特願平10-300852	J	大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社		
(32)優先日	平成10年10月22日(1998.10.22)	E	3 <b>本触媒内</b>		
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 丹	丹羽 宏和		
		J	大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社		
		E	日 <b>本触媒内</b>		
	•	(74)代理人 10	00073461		
		<b>f</b>	中理士 松本 武彦		
	• .				
			最終頁に続く		

#### (54) 【発明の名称】 セメント添加剤

# (57)【要約】

【課題】 優れた流動保持性を達成でき、かつ優れたモルタル混練性能を有するセメント添加剤を提供することにある。

【解決手段】 繰り返し単位が、エステル結合部分に炭素数3~7のオキシアルキレン基を有するポリアルキレングリコールエステル単位(I)とカルボン酸単位(I)を含む共重合体(A)を含有してなるセメント添加剤。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】繰り返し単位が、下記の一般式(1)

(但し、式中R¹ Oは炭素数3~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R¹ Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R¹ は炭素数1~3の炭化水素基を表す。nはR¹ Oの平均付加モル数であり1~50の数を表す。mはR² Oの平均付加モル数であり35~300の数を表す。オキシアルキレン基(R¹ OおよびR¹ Oの合計)の80モル%以上はオキシエチレン基である。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(I)と繰り返し単位が、下記の一般式(2)

$$\begin{bmatrix}
R^4 \\
-CH_2-C-\\
COOM
\end{bmatrix}$$
(2)

(R'は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単位(II)とを含む共重合体(A)を含有してなるセメント添加剤。

【請求項2】一般式(1)においてR<sup>1</sup> Oがオキシエチレン基である、請求項1記載のセメント添加剤。

【請求項3】一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(I)のうち、 $R^1$  〇の付加モル数が0 モルのポリアルキレングリコールエステル単位の割合が、アルコール(HO( $R^1$  〇)。( $R^2$  〇)。 $R^3$ )に換算した割合で2 重量%以下である、請求項1記載のセメント添加剤。

【請求項4】一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(I)のうち、R¹ ○の付加モル数が1モル以下のポリアルキレングリコールエステル単位の割合が、アルコール(H○(R¹ ○)。(R¹ ○)。。R¹) に換算した割合で20重量%以下である、請求項1記載のセメント添加剤。

[請求項5] R¹ 〇の平均付加モル数 n と R¹ 〇の平均付加モル数 m との間に、(m/n) > 8の関係が成り立つ、請求項1記載のセメント添加剤。

【請求項6】下記の一般式(3) 【化3】

$$CH_{2} = C 
COO(R^{1}O)_{n}(R^{2}O)_{m}R^{3}$$
(3)

(但し、式中R\*Oは炭素数3~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R\*Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R\*は炭素数1~3の炭化水素基を表す。nはR\*Oの平均付加モル数であり1~50の数を表す。mはR\*Oの平均付加モル数であり35~300の数を表す。オキシアルキレン基(R\*OおよびR\*Oの合計)の80モル%以上はオキシエチレン基である。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単20量体(IV)と下記の一般式(4)

$$\begin{array}{c}
R^4 \\
| \\
CH_2 = C \\
| \\
COOM
\end{array}$$
(4)

(R・は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単量体(V)とを含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体(B)を含有してなるセメント添加剤。

【請求項7】繰り返し単位が、下記の一般式(5) 【化5】

40 (但し、式中R<sup>1</sup> 〇は炭素数4~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R<sup>2</sup> 〇は炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R<sup>2</sup> は炭素数1~3の炭化水素基を表す。pはR<sup>2</sup> 〇の平均付加モル数であり1~50の数を表す。qはR<sup>2</sup> 〇の平均付加モル数であり1~300の数を表す。オキシアルキレン基(R<sup>2</sup> 〇およびR<sup>2</sup> 〇の合計)の80モル%以上はオキシエチレン基であ

る。) で示されるポリアルキレングリコールエステル単位 (VII) と繰り返し単位が、下記の一般式(6) 【化6】

(R®は水素またはメチル基を表し、M'は水素、一価 10 金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単位(VIII)とを含む 共重合体(C)を含有してなるセメント添加剤。

【請求項8】一般式(5)においてR゜〇がオキシエチレン基である、請求項7記載のセメント添加剤。

【請求項9】一般式(5)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(VII)のうち、R'Oの付加モル数が0モルのポリアルキレングリコールエステル単位の割合が、アルコール(HO(R'O)。(R'O)。R') に換算した割合で2重量%以下である、請求項7記載のセメント添加剤。

【請求項10】一般式(5)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(VII)のうち、 $R^{\circ}$  〇の付加モル数が1モル以下のポリアルキレングリコールエステル単位の割合が、アルコール( $HO(R^{\circ}O)$ 。( $R^{\circ}O$ )。 $R^{7}$ )に換算した割合で20重量%以下である、請求項7記載のセメント添加剤。

【請求項11】R' 〇の平均付加モル数pとR' 〇の平均付加モル数qとの間に、(q/p)>8の関係が成り立つ 請求項7記載のセメント添加剤。

【請求項12】下記の一般式(7)

[1L7]

$$\begin{array}{c}
H \\
| \\
CH_2 = C \\
| \\
COO(R^5O)_n(R^6O)_aR^7
\end{array} (7)$$

(但し、式中R'Oは炭素数4~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R'Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R'は炭素数1~3の炭化水素基を表す。pはR'Oの平均付加モル数であり1~50の数を表す。qはR'Oの平均付加モル数であり1~300の数を表す。オキシアルキレン基(R'OおよびR'Oの合計)の80モル%以上はオキシエチレン基である。)で示されるボリアルキレングリコールエステル単量体(X)と下記の一般式(8)

 $\begin{array}{c}
R^{8} \\
| \\
CH_{2}=C \\
| \\
COOM'
\end{array}$ (8)

(R®は水素またはメチル基を表し、M′は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単量体(XI)とを含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体(D)を含有してなるセメント添加剤。

【発明の詳細な説明】

[0001]

(発明の属する技術分野)本発明はセメント添加剤に関する。さらに詳しくは、セメントペースト、モルタル、コンクリート等のセメント組成物の流動保持性に優れ、かつ優れたモルタルの混練性を有するセメント添加剤に関する。

[0002]

【従来の技術】1981年にコンクリート構造物の早期 劣化が社会問題化して以来、コンクリート中の単位水量 を減らしてその施工性と耐久性を向上させることが強く 求められてきた中で、セメント配合物の品質、性能に多 大なる影響を与えるセメント混和剤に対する技術革新が 盛んに行われている。

(0003)特にポリカルボン酸系セメント分散剤については、従来のナフタレン系などのセメント分散剤に比べて高い減水性能を発揮するため、多くの提案がある。例えば、特開平6-321596号公報、特開平6-279082号公報にはポリアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸とのエステル結合をプロピレンオキシドで結合させた(メタ)アクリル酸系単量体を用いた重合体が提案されている。しかしながら、これらのオキシアルキレン基を有するポリカルボン酸においても優れた流動保持性と優れたモルタルの混練性の達成については不十分であった。

【0004】オキシアルキレン基については公知の特許公開公報(特開平6-321596号公報、特開平6-279082号公報)によると、アクリル酸エステルにおいて、ポリプロピレンオキシドに結合しているエチレンオキシドの鎖長が短いもののみが開示されているのが現状である。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】以上のように従来のセメント分散剤の問題点は、流動保持性の不足と、モルタルおよびコンクリート混練時間の短縮がまだ不十分である点にある。したがって、本発明が解決しようとする課題は、優れた流動保持性を達成でき、かつモルタルの混練性に優れ、モルタルおよびコンクリートの製造時間を50 短縮でき生産性を向上させることのできるセメント添加

剤を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】アクリル酸エステルは、メタクリル酸エステルよりも非常に優れたモルタルの混練性能および減水性能を有する。しかしながら、その一方でアクリル酸エステルは、メタクリル酸エステルよりもエステル結合がセメントアルカリ中で加水分解しやすく、モルタルやコンクリートの流動性が経時的に低下しやすい。本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリアルキレングリコールエステル単位中の構造を特定することで、アクリル酸エステルにおけるエステル部分の加水分解性を抑制し、アクリル酸エステルの優れた性能を余すことなく発揮できること、即ち、優れた流動保持性を達成でき、かつモルタル混練性能を向上できることを見いだし、本発明を完成させた。

5

【0007】本発明により特定されるポリアルキレングリコールエステル単位中の構造とは、後に詳細に説明するが、簡単に述べれば、(1) エステル結合部分に炭素数の多いアルキレンオキシド鎖を結合させること(エチレンオキシド鎖を結合させないこと)(2) アルキレンオキ 20シド鎖中のエチレンオキシド鎖の比率を高いものとすることである。

【0008】即ち、本発明は下記<1>から<4>に示す。セメント添加剤である。

<1>繰り返し単位が、下記の一般式(1)

[0009]

[化9]

$$\begin{bmatrix} H \\ --CH_2-C-- \\ COO(R^1O)_n(R^2O)_mR^3 \end{bmatrix}$$
 (1)

【0010】(但し、式中R¹ Oは炭素数3~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R¹ Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R¹ は炭素数1~3の炭化水素基を表す。nはR¹ Oの平均付加モル数であり1~50の数を表す。mはR¹ Oの平均付加モル数であり35~300の数を表す。オキシアルキレン基(R¹ OおよびR¹ Oの合計)の80モル%以上はオキシエチレン基である。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単位(I)と繰り返し単位が、下記の一般式(2)

[0011]

(化10)

【0012】(R'は水素またはメチル基を表し、Mは水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機アミンを表す。)で示されるカルボン酸単位(II)とを含む共重合体(A)を含有してなるセメント添加剤によって達成される。

<2>下記の一般式(3)

[0013]

【化11]

【0014】(但し、式中の各記号の意味するところは上記一般式(1)と同様である。)で示されるポリアルキレングリコールエステル単量体(IV)と下記の一般式(4)

[0015]

[化12]

$$\begin{array}{c|c}
R^4 \\
CH_2 = C \\
COOM
\end{array}$$
(4)

【0016】(但し、式中の各記号の意味するところは上記一般式(2)と同様である。)で示されるカルボン酸単量体(V)とを含む単量体混合物を共重合して得られる共重合体(B)を含有してなるセメント添加剤。によっても達成される。

<3>繰り返し単位が、下記の一般式(5)

[0017]

【化13】

$$\begin{bmatrix} H \\ --CH_2 - C --- \\ --- \\ COO(R^5O)_p (R^6O)_q R^7 \end{bmatrix}$$
 (5)

【0018】(但し、式中R'Oは炭素数4~7のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ランダム状に付加していても良い。R'Oは炭素数2~18のオキシアルキレン基の1種または2種以上の混合物を表50し、2種以上の場合はブロック状に付加していても、ラ

ンダム状に付加していても良い。R'は炭素数1~3の 炭化水素基を表す。 p はR'Oの平均付加モル数であり  $1\sim50$ の数を表す。 q は $R^6$  〇の平均付加モル数であ り1~300の数を表す。オキシアルキレン基(R'O およびR。〇の合計)の80モル%以上はオキシエチレ ン基である。)で示されるポリアルキレングリコールエ ステル単位(VII)と繰り返し単位が、下記の一般式 (6)

[0019]

[(114]

$$\begin{bmatrix} R^8 \\ -CH_2 - C - \\ COOM^r \end{bmatrix}$$
 (6)

【0020】(R°は水素またはメチル基を表し、M′ は水素、一価金属、二価金属、アンモニウムまたは有機 アミンを表す。) で示されるカルボン酸単位(VII I)とを含む共重合体(C)を含有してなるセメント添 20 加剤によっても達成される。

<4>下記の一般式(7)

[0021]

[化15]

$$\begin{array}{c}
H \\
CH_2 = C \\
COO(R^5O)_p(R^5O)_qR^7
\end{array} (7)$$

上記一般式(5)と同様である。)で示されるポリアル キレングリコールエステル単量体(X)と下記の一般式 (8)

[0023]

(化16)

【0024】(但し、式中の各記号の意味するところは 上記一般式(6)と同様である。)で示されるカルボン 酸単量体(XI)とを含む単量体混合物を共重合して得 られる共重合体(D)を含有してなるセメント添加剤に よっても達成される。

(00251

【発明の実施の形態】本発明のセメント添加剤は、共重 合体(A)~(D)からなる群より選ばれる少なくとも 一種の共重合体を含有してなるものである。共重合体 (A) は繰り返し単位(I)と繰り返し単位(II)と を含む共重合体である。共重合体(A)は前記一般式 (1)で示される繰り返し単位(1)を与える単量体と 前記一般式(2)で示される繰り返し単位(11)を与 える単量体とを含む単量体混合物を共重合することで得 ることができる。また、ポリアクリル酸、ポリ(アクリ ル酸メタクリル酸) 共重合体にアルコキシポリアルキレ ングリコールを直接エステル化反応させて得ることもで

【0026】また、共重合体(B)は単量体(IV)と 10 単量体(V)を含む単量体混合物を共重合して得られる 共重合体である。共重合体(C)は繰り返し単位(VI I) と繰り返し単位(VIII)とを含む共重合体であ る。共重合体(C)は前記一般式(5)で示される繰り 返し単位(VII)を与える単量体と前記一般式(6) で示される繰り返し単位(VIII)を与える単量体と を含む単量体混合物を共重合することで得ることができ る。また、ポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸メタクリ ル酸) 共重合体にアルコキシボリアルキレングリコール を直接エステル化反応させて得ることもできる。

【0027】また、共重合体(D)は単量体(X)と単 量体(XI)を含む単量体混合物を共重合して得られる 共重合体である。繰り返し単位(1)を与える単量体 (ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV)) としては、メタノール、エタノール、1-プロパノー ル、2-プロパノール等の炭素原子数1~3の脂肪族ア ルコール類、アリルアルコール等の炭素原子数3のアル ケニル基を有するアルコール類、プロバルギルアルコー ル等の炭素原子数3のアルキニル基を有するアルコール 類のいずれかに、最初に炭素数2~18のアルキレンオ 【0022】(但し、式中の各記号の意味するところは 30 キシドを35~300モル付加し、さらに炭素数3~7 のアルキレンオキシドを1~50モル付加したブロック 付加状アルコキシボリアルキレングリコール類と、アク リル酸とのエステル化物である。

> 【0028】繰り返し単位(VII)を与える単量体 (ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))と しては、上記したアルコール類のいずれかに、最初に炭 素数2~18のアルキレンオキシドを1~300モル付 加し、さらに炭素数4~7のアルキレンオキシドを1~ 50モル付加したブロック付加状アルコキシポリアルキ 40 レングリコール類と、アクリル酸とのエステル化物であ

【0029】繰り返し単位(I)、(VII)を与える 単量体(ポリアルキレングリコールエステル単量体(Ⅰ V)、(X))の具体例としては、以下の単量体が挙げ られる。但し、\*印を付したものは、繰り返し単位 (1)を与える単量体(ポリアルキレングリコールエス

テル単量体(IV))の具体例とはなるが、繰り返し単 位(VII)を与える単量体(ポリアルキレングリコー ルエステル単量体(X))の具体例とはならないもので 50 ある。

【0030】メトキシポリエチレングリコール(ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート(\*)、メトキ シポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノアクリレート、メトキシポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコ ールモノアクリレート、エトキシポリエチレングリコー ル (ポリ) プロビレングリコールモノアクリレート (\*)、エトキシポリエチレングリコール(ポリ)ブチ レングリコールモノアクリレート、エトキシポリエチレ ングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブ 10 チレングリコールモノアクリレート、プロボキシボリエ チレングリコール (ポリ) プロピレングリコールモノア クリレート(\*)、プロポキシボリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート、プロボ キシポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコ ール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート、ア リルオキシボリエチレングリコール (ボリ) プロピレン グリコールモノアクリレート(\*)、アリルオキシポリ エチレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノア クリレート、アリルオキシボリエチレングリコール(ボ 20 レングリコールポリプロピレングリコールポリブチレン リ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノアクリレート、プロパルギルオキシボリエチレング リコール (ボリ) プロビレングリコールモノアクリレー ト(\*)、プロパルギルオキシボリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート、プロバ ルギルオキシポリエチレングリコール(ポリ)プロピレ ングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレ ート、メトキシ {ポリエチレングリコールポリプロピレ ングリコール》(ポリ)プロピレングリコールモノアク リレート(\*)、メトキシ (ポリエチレングリコールポ 30 リブチレングリコール》(ボリ)プロピレングリコール モノアクリレート (\*)、メトキシ (ポリエチレングリ コールポリプロピレングリコールポリプチレングリコー ル) (ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート (\*)、メトキシ (ポリエチレングリコールポリプロピ レングリコール} (ポリ) ブチレングリコールモノアク リレート、メトキシ (ポリエチレングリコールポリブチ レングリコール} (ポリ) ブチレングリコールモノアク リレート、メトキシ (ポリエチレングリコールポリプロ ピレングリコールポリブチレングリコール》(ポリ)ブ チレングリコールモノアクリレート、メトキシ {ポリエ チレングリコールポリプロピレングリコール》 ((ボ リ) プロビレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノアクリレート》(\*)、メトキシ (ポリエチレング リコールポリブチレングリコール》 ((ポリ)プロピレ ングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレ ート} (\*)、メトキシ (ポリエチレングリコールポリ プロピレングリコールポリブチレングリコール》 ((ポ リ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール モノアクリレート} (\*)、エトキシ (ポリエチレング 50 アクリレート(\*)、アリルオキシ (ポリエチレングリ

リコールボリプロピレングリコール》 (ポリ) プロピレ ングリコールモノアクリレート(\*)、エトキシ(ポリ エチレングリコールポリブチレングリコール〉(ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート(\*)、エトキ シ {ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール ポリブチレングリコール} (ポリ)プロピレングリコー ルモノアクリレート (\*)、エトキシ (ポリエチレング リコールポリプロピレングリコール} (ポリ) ブチレン グリコールモノアクリレート、エトキシ (ポリエチレン グリコールポリブチレングリコール} (ポリ) ブチレン グリコールモノアクリレート、エトキシ (ポリエチレン グリコールポリプロビレングリコールポリブチレングリ コール} (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレー ト、エトキシ {ポリエチレングリコールポリプロピレン グリコール { (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート} (\*)、エトキ シ {ポリエチレングリコールポリブチレングリコール} ((ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレングリ コールモノアクリレート} (\*)、エトキシ(ポリエチ グリコール】 { (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート} (\*)、プロポ キシ {ボリエチレングリコールポリプロピレングリコー ル) (ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート (\*)、プロポキシ (ポリエチレングリコールポリブチ レングリコール} (ポリ)プロピレングリコールモノア クリレート(\*)、プロポキシ(ポリエチレングリコー ルポリプロピレングリコールポリブチレングリコール (ポリ) プロビレングリコールモノアクリレート (\*)、プロポキシ (ポリエチレングリコールポリプロ ピレングリコール》 (ポリ) ブチレングリコールモノア クリレート、プロポキシ (ボリエチレングリコールポリ ブチレングリコール} (ポリ)ブチレングリコールモノ アクリレート、プロポキシ(ポリエチレングリコールポ リプロピレングリコールポリブチレングリコール〉(ボ リ) ブチレングリコールモノアクリレート、プロポキシ (ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール) ((ポリ) プロピレングリコール(ポリ) ブチレングリ コールモノアクリレート》(\*)、プロポキシ(ポリエ 40 チレングリコールポリブチレングリコール 【(ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノ アクリレート》(\*)、プロポキシ(ポリエチレングリ コールポリプロピレングリコールポリプチレングリコー ル (ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレン グリコールモノアクリレート) (\*)、アリルオキシ (ボリエチレングリコールボリプロピレングリコール) (ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート (\*)、アリルオキシ(ポリエチレングリコールポリブ チレングリコール》 (ポリ) プロピレングリコールモノ

11 コールポリプロピレングリコールポリプチレングリコー ル) (ポリ) プロピレングリコールモノアクリレート (\*)、アリルオキシ (ポリエチレングリコールポリブ ロピレングリコール} (ポリ)ブチレングリコールモノ アクリレート、アリルオキシ (ポリエチレングリコール ポリブチレングリコール) (ポリ) ブチレングリコール モノアクリレート、アリルオキシ (ポリエチレングリコ ールポリプロピレングリコールポリブチレングリコー .ル】 (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート、ア リルオキシ (ポリエチレングリコールポリプロピレング 10 リコール】 { (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブ チレングリコールモノアクリレート} (\*)、アリルオ キシ (ポリエチレングリコールポリブチレングリコー ル (ポリ)プロピレングリコール(ポリ)ブチレン グリコールモノアクリレート (\*)、アリルオキシ (ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールボ リブチレングリコール ((ポリ)プロピレングリコー ル (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート) (\*)、プロパルギルオキシ (ポリエチレングリコール ポリプロピレングリコール (ポリ)プロピレングリコ 20 ールモノアクリレート(\*)、プロバルギルオキシ(ボ リエチレングリコールポリブチレングリコール〉(ボ リ)プロピレングリコールモノアクリレート(\*)、プ ロバルギルオキシ (ポリエチレングリコールポリプロピ レングリコールポリブチレングリコール》(ポリ)プロ ピレングリコールモノアクリレート(\*)、プロパルギ ルオキシ (ポリエチレングリコールポリプロピレングリ コール) (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレー ト、プロバルギルオキシ (ポリエチレングリコールポリ ブチレングリコール》(ポリ)ブチレングリコールモノ アクリレート、プロパルギルオキシ (ポリエチレングリ コールポリプロピレングリコールポリブチレングリコー ル) (ポリ) ブチレングリコールモノアクリレート、プ ロバルギルオキシ {ポリエチレングリコールポリプロピ レングリコール {(ポリ)プロピレングリコール(ポ リ) ブチレングリコールモノアクリレート) (\*)、プ ロバルギルオキシ (ポリエチレングリコールポリブチレ ングリコール】 ((ポリ)プロピレングリコール(ポ リ) ブチレングリコールモノアクリレート} (\*)、プ ロバルギルオキシ {ポリエチレングリコールポリプロピ レングリコールポリプチレングリコール》((ポリ)プ ロビレングリコール (ポリ) ブチレングリコールモノア クリレート (\*) などのアルコキシポリアルキレング リコール (ポリ) (アルキレングリコール) アクリルエ

【0031】繰り返し単位(I)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV))において炭素数3~7のアルキレンオキシド鎖(R¹O)と炭素数2~18の50

ステル類({ }内のアルキレングリコールはランダム

状に付加していても、ブロック状に付加していても良

い。)を挙げることができる。

12

アルキレンオキシド鎖(R<sup>1</sup>O)はブロック状で結合し ていることが必要であり、エステル結合部分に炭素数3 ~7のアルキレンオキシド鎖(R'O)が結合している ことが最も重要である。同様に繰り返し単位(VII) (ポリアルキレングリコールエステル単量体(X)) に おいて炭素数4~7のアルキレンオキシド鎖(R'O) と炭素数2~18のアルキレンオキシド鎖(R°O)は ブロック状で結合していることが必要であり、エステル 結合部分に炭素数4~7のアルキレンオキシド鎖(R<sup>1</sup> 〇) が結合していることが最も重要である。従来のアク リルエステル系重合体ではエステル結合部分にエチレン オキシド鎖が結合しているため、セメントアルカリ中で 容易に加水分解が起こり分散基であるポリオキシエチレ ン基が脱離して流動保持性が経時的に低下する欠点があ った。しかしながら、本発明のようにエステル結合部分 に炭素数の多いアルキレンオキシド鎖を有していれば、 炭素数の多いアルキレンオキシド鎖の疎水性と立体障害 効果によりポリオキシアルキレン基の加水分解を防止す るととができる。

20 【0032】なお、繰り返し単位(I)(ボリアルキレングリコールエステル単量体(IV))におけるR¹O°とR¹Oとの境界は、エステル結合部分から見て、初めて炭素数3~7以外の炭素数のアルキレンオキシド鎖(つまり炭素数2、8~18)が現れたところからをR¹Oとする。同様に、繰り返し単位(VII)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))におけるR¹OとR°Oとの境界は、エステル結合部分から見て、初めて炭素数4~7以外の炭素数のアルキレンオキシド鎖(つまり炭素数2~3、8~18)が現れたところか30 らをR°Oとする。

(0033]炭素数2~18のアルキレンオキシド(R O) としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、スチレンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができるが、共重合体への親水性付与と、優れた分散性とモルタル混練性能の発現のためには、エチレンオキシドが最も好ましい。エステル結合部分以外のところに炭素数の多いオキシアルキレン鎖が存在すると共重合体自身の疎水性を高めることとなるためである。また、炭素数2~18のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数2~18のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。

【0034】繰り返し単位(I)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV))における炭素数2~18のアルキレンオキシド(R<sup>2</sup>O)の平均付加モル数(m)は35~300の数である。繰り返し単位(VII)(ポリアルキレングリコールエステル単量体

(X)) における炭素数2~18のアルキレンオキシド(R'O)の平均付加モル数(q)は1~300の数であり、35~300の範囲が好ましい。そして、いずれの単量体についても、優れた分散性とモルタル混練性の向上のためには51~280の範囲が好ましく、さらに好ましくは55~250、さらに好ましくは60~200の範囲である。炭素数2~18のアルキレンオキシドの平均付加モル数が少ない場合にはモルタル混練性が低下しやすい。また、炭素数2~18のアルキレンオキシドの平均付加モル数が300を超える場合には優れた分10散性を得ることが難しい。

13

【0035】繰り返し単位(I)(ボリアルキレングリコールエステル単量体(IV))における炭素数3~7のアルキレンオキシド(R¹O)としてはプロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1ーブテンオキシド、2ーブテンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができる。好ましくは炭素数3~5のアルキレンオキシド付加物であり、より好ましくは炭素数3~5のアルキレンオキシド付加物である。また、炭素数3~7のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3~7のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3~7のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数3~7のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。

【0036】繰り返し単位(VII)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))における炭素数4~7のアルキレンオキシド(R・O)としてはブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、1ーブテンオキシド、2ーブテンオキシドのようなアルキレンオキシドを用いることができる。好ましくは炭素数4~6のアルキレンオキシド付加物であり、より好ましくは炭素数4~5のアルキレンオキシド付加物である。また、炭素数4~7のアルキレンオキシド付加物である。また、炭素数4~7のアルキレンオキシド付加部分としては炭素数4~7のアルキレンオキシドの1種または2種以上用いることができる。2種以上用いる場合、ランダム付加、ブロック付加、交互付加のいずれの形態でも用いることができる。

【0037】繰り返し単位(1)における炭素数3~7のアルキレンオキシド(R¹O)の平均付加モル数(n)および繰り返し単位(VII)における炭素数4~7のアルキレンオキシド(R¹O)の平均付加モル数(p)は1~50モルの範囲であるが、好ましくは1~30モル、さらに好ましくは2~20モル、さらに好ましくは2~10モル、さらに好ましくは2~5モルの範囲である。平均付加モル数が1モル未満の場合は、セメントアルカリ中で容易に加水分解する付加モル数が0モルのものが含まれているということである。平均付加モ

ル数が1モル以上2モル未満の場合には、疎水性を十分に与えることができない、セメントアルカリ中で容易に加水分解する付加モル数が0モルのものが含まれることがあるために加水分解を抑制する効果が低いが、2モル以上導入すれば、疎水性を十分高め、セメントアルカリ中で容易に加水分解する付加モル数が0モルのものを十分に低減することができることができるので、加水分解を十分に抑制することができる。一方、平均付加モル数が50を超えると、耐加水分解性は向上するが、共重合体自身の疎水性と立体障害により、セメント分散性が低下する。

【0038】そのため、繰り返し単位(I)における炭素数3~7のアルキレンオキシド(R¹O)の付加モル数の分布および繰り返し単位(VII)における炭素数4~7のアルキレンオキシド(R¹O)の付加モル数の分布としては、全繰り返し単位(I)および全繰り返し単位(VII)のうち、付加モル数が0モルの繰り返し単位の割合が、アルコール(HO(R¹O)。(R¹O)。(R¹O)。(R°O)

。 R') に換算した割合で2重量%以下であることが好ましい。また全繰り返し単位(I) および全繰り返し単位(VII) のうち、付加モル数が1モル以下の繰り返し単位の割合が、アルコール(HO(R'O)。(R'O)。R') に換算した割合で20重量%以下であることが好ましい。

【0039】繰り返し単位(I)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV))においてオキシアルキレン基(炭素数3~7のアルキレンオキシド鎖(R

30 ¹ 〇)と炭素数2~18のアルキレンオキシド鎖(R² 〇)の合計)の80モル%以上はオキシエチレン基であることが必要であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上である。同様に繰り返し単位(V1I)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))においてオキシアルキレン基(炭素数4~7のアルキレンオキシド鎖(R゚ 〇)と炭素数2~18のアルキレンオキシド鎖(R゚ 〇)の合計)の80モル%以上はオキシエチレン基であることが必要であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上である。エステル結合部分以外のところに炭素数の多いオキシアルキレン鎖が存在すると重合体自身の疎水性を高めるため、セメント分散性が低下するためである。

【0040】また、同じ理由から、繰り返し単位(I)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV))において、炭素数3~7のアルキレンオキシド鎖(R¹O)の平均付加モル数nと炭素数2~18のアルキレンオキシド鎖(R¹O)の平均付加モル数mとの間に(m/n)>8以上の関係が成り立つことが好ましい。同様に繰り返し単位(VII)(ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))において、炭素数4~7のアル

キレンオキシド鎖(R'O)の平均付加モル数pと炭素数 $2\sim18$ のアルキレンオキシド鎖(R°O)の平均付加モル数qとの間に(q/p)>8以上の関係が成り立つことが好ましい。

[0041] オキシアルキレン基の末端のR<sup>3</sup>、R<sup>7</sup>は 炭素数1~3の炭化水素基である。優れた分散性能とモルタル混練性能を発現させるためには、炭素数1~2の 炭化水素基が好ましく、さらには炭素数1の炭化水素基がより好ましい。炭素数が3を超える炭化水素基では疎水性が強すぎるために良好な分散性能とモルタル混練性 10能を得ることができない。

【0042】なお、繰り返し単位(I)を与える単量体(ポリアルキレングリコールエステル単量体(IV)) および繰り返し単位(VII)を与える単量体(ポリアルキレングリコールエステル単量体(X))は1種または2種以上用いることができる。繰り返し単位(II)、(VIII)を与える単量体(カルボン酸単量体

(V)、(XI))としては、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩等がある。これらの1種または 20 2種以上を用いることができる。セメント分散性能、モルタル混練性能の向上の面からはアクリル酸およびその一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩または有機アミン塩等を用いることが好ましい。

[0043]必要に応じて、繰り返し単位(I)、(I 1)以外の繰り返し単位(111);ポリアルキレング リコールエステル単量体(IV)、カルボン酸単量体 (V)以外の単量体(VI);繰り返し単位(VI I)、(VIII)以外の繰り返し単位(IX);ポリ アルキレングリコールエステル単量体(X)、カルボン 酸単量体(XI)以外の単量体(XII)を導入すると とができる。繰り返し単位(III)、(IX)を与え る単量体、および単量体(VI)、(XII)として は、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラ コン酸、並びにそれらの一価金属塩、二価金属塩、アン モニウム塩及び有機アミン塩などの不飽和ジカルボン酸 類、又はそれらの無水物:前記不飽和ジカルボン酸類と 炭素数1~22個のアルコールとのハーフエステル、ジ エステル;前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数1~22 のアミンとのハーフアミド、ジアミド; これらのアルコ 40 ールやアミンに炭素数2~4のアルキレンオキシドを1 ~300モル付加させたアルキルポリアルキレングリコ ールと前記不飽和ジカルボン酸類とのハーフエステル、 ジエステル:前記不飽和ジカルボン酸類と炭素数2~4 のグリコールもしくはこれらのグリコールの付加モル数 2~300のポリアルキレングリコールとのハーフエス テル、ジエステル:マレアミン酸と炭素数2~4のグリ コールもしくはこれらのグリコールの付加モル数2~3 00のポリアルギレングリコールとのハーフアミド:ト リエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ポ

16

リ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリ プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、(ボ リ) エチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール ジ(メタ)アクリレートなどの(ポリ)アルキレングリ コールジ (メタ) アクリレート類: ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メ タ)アクリレートなどの二官能(メタ)アクリレート 類:トリエチレングリコールジマレート、ポリエチレン グリコールジマレートなどの (ポリ) アルキレングリコ ールジマレート類;ビニルスルホネート、(メタ)アリ ルスルホネート、2-(メタ)アクリロキシエチルスル ホネート、3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホネ ート、3-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシプロ ピルスルホネート、3-(メタ) アクリロキシ-2-ヒ ドロキシプロピルスルホフェニルエーテル、3-(メ タ) アクリロキシー2-ヒドロキシプロピルオキシスル ホベンゾエート、4-(メタ)アクリロキシブチルスル ホネート、(メタ)アクリルアミドメチルスルホン酸、 (メタ) アクリルアミドエチルスルホン酸、2-メチル プロパンスルホン酸 (メタ) アクリルアミド、スチレン スルホン酸などの不飽和スルホン酸類、並びにそれらの 一価金属塩、二価金属塩、アンモニウム塩及び有機アミ ン塩;(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸 エチル (メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリ ル酸プチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、 (メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)ア クリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒド ロキシブチル、クロトン酸メチル、(メタ)アクリル酸 グリシジルなどの (メタ) アクリル酸と炭素数 1~22 個のアルコールとのエステル:メチル(メタ)アクリル アミドのように不飽和モノカルボン酸類と炭素数 1~2 2個のアミンとのアミド類; スチレン、α-メチルスチ レン、ビニルトルエン、p-メチルスチレンなどのビニ ル芳香族類;1、4-ブタンジオールモノ(メタ)アク リレート、1、5-ペンタンジオールモノ(メタ)アク リレート、1,6-ヘキサンジオールモノ(メタ)アク リレートなどのアルカンジオールモノ (メタ) アクリレ ート類; ブタジエン、イソプレン、2-メチル-1,3 - ブタジエン、2 - クロル - 1、3 - ブタジエンなどの ジエン類; (メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル アルキルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミ ド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミドなどの不 飽和アミド類: (メタ) アクリロニトリル、α-クロロ アクリロニトリルなどの不飽和シアン類:酢酸ビニル、 プロピオン酸ビニルなどの不飽和エステル類: (メタ) アクリル酸アミノエチル、 (メタ) アクリル酸メチルア ミノエチル、 (メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチ ル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノブロビル、(メ 50 タ) アクリル酸ジブチルアミノエチル、ビニルピリジン

ル芳香族類:トリアリルシアヌレートなどのシアヌレー ト類: (メタ) アリルアルコール、グリシジル(メタ) アリルエーテルなどのアリル類;ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート等の不飽和アミノ化合物類:メト キシポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリ エチレングリコールモノビニルエーテル、メトキシポリ エチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、ポリ エチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテル、など のビニルエーテル或いはアリルエーテル類;ポリジメチ 10 ルシロキサンプロピルアミノマレインアミド酸、ポリジ メチルシロキサンアミノプロピレンアミノマレインアミ ド酸、ポリジメチルシロキサンービスー(プロピルアミ フマレインアミド酸)、ポリジメチルシロキサン-ビス - (ジプロピレンアミノマレインアミド酸)、ポリジメ チルシロキサン- (1-プロピル-3-アクリレー ト)、ポリジメチルシロキサンー(1-プロピルー3-メタクリレート)、ポリジメチルシロキサンービスー (1-プロピル-3-アクリレート)、ポリジメチルシ ロキサンービスー(1-プロピルー3-メタクリレー ト) などのシロキサン誘導体; メトキシポリエチレング リコール、エトキシポリエチレングリコール、プロポキ シポリエチレングリコール、メトキシポリエチレングリ コールポリプロピレングリコール、エトキシポリエチレ ングリコールポリプロピレングリコール、プロポキシポ リエチレングリコールポリプロピレングリコールなどの 炭素数1~30のアルコールに炭素数2~18のアルキ

レンオキシドを1~300モル付加したアルコキシボリ

アルキレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物

の中でもアルコキシポリアルキレングリコール、特にメ

トキシボリエチレングリコール等の炭素数1~3のアル

コールにエチレンオキシドを付加したアルコキシポリエ

チレングリコールとメタクリル酸とのエステル化物を導

入することが共重合体のセメントに対する分散性、分散

などを挙げることができ、これらの1種又は2種以上を 30 用いることができる。これらの繰り返し単位(単重体)

17 などの不飽和アミン類 ; ジビニルベンゼンなどのジビニ

保持性を維持するためには好ましい。
【0044】本発明の共重合体(A)の繰り返し単位は、重量比で(I)/(II)/(III)=1~99/99~1/0~50、好ましくは40~99/60~1/0~50、さらに好ましくは75~96/25~4/0~10の範囲であることが好ましい。本発明の共重合体(B)は、重量比で(IV)/(V)/(VI)=1~99/99~1/0~50、好ましくは40~99/60~1/0~50、さらに好ましくは70~97/30~3/0~30、さらに好ましくは75~96/25~4/0~10の範囲であることが好ましい。

【0045】本発明の共重合体(C)の繰り返し単位 酸ナトリウム、グリシンなどのアミン化台は、重量比で(VII)/(VIII)/(IX)=1 50 種又は2種以上を併用することもできる。

~99/99~1/0~50、好ましくは40~99/  $60\sim1/0\sim50$ 、さらに好ましくは $70\sim97/3$  $0\sim3/0\sim30$ 、さらに好ましくは $75\sim96/25$ ~4/0~10の範囲であることが好ましい。本発明の 共重合体(D)は、重量比で(X)/(XI)/(XI  $1) = 1 \sim 99/99 \sim 1/0 \sim 50$ 、好ましくは40 ~99/60~1/0~50、さらに好ましくは70~ 9.7/30~3/0~30、さらに好ましくは75~9 6/25~4/0~10の範囲であることが好ましい。 【0046】共重合体(A)~(D)の重量平均分子量 は、通常5,000~200,000、好ましくは1 0,000~100,000、さらに好ましくは15, 000~80,000、さらに好ましくは20,000 ~70、000である。これらの成分比率と重量平均分 子量の範囲を外れると高い減水性能と、モルタル混練性 能の向上するセメント添加剤が得られない。

[0047] 共重合体(A)~(D)を得る方法は、特に限定されず、例えば重合開始剤を用いての溶液重合や塊状重合などの公知の重合方法を採用できる。また、

(A) および(C) についてはポリアクリル酸、ポリ(アクリル酸メタクリル酸) 共重合体等に直接アルコキシポリアルキレングリコールをエステル化しても得ることができる。

【0048】重合方法は、回分式でも連続式でも行なうととができ、その際必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき特に限定されない。そのような溶剤としては、例えば水;メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類;ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、nーヘプタンなどの芳香族あるいは脂肪族炭化水素類;酢酸エチルなどのエステル類;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類:などが挙げられるが、単量体混合物及び得られるポリカルボン酸の溶解性からは、水および炭素数1~4の低級アルコールよりなる群から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

【0049】重合開始剤としては、公知のものを使用でき特に限定されない。このような重合開始剤としては、例えば過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩;過酸化水素;アゾビス(2ーメチルプロピオンアミジン)塩酸塩、アゾビスイソブロニトリルなどのアゾ化合物;ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド;などを挙げることができる。この際、促進剤として亜硫酸水素ナトリウム、ホルムアルウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムではどのアミンに合物;などの1種又は2種以上を供用することもできる。

【0050】連鎖移動剤も必要に応じて使用できる。連鎖移動剤としては、公知のものを使用でき特に限定されないが、例えばメルカプトプロピオン酸、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン、ヘキサデカンチオール、デカンチオール、四塩化炭素、四臭化炭素、α-メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、α-テルピネン、アーテルピネン、ジペンテン、2-アミノプロパン-1-オールな 10 どを挙げることができる。

【0051】重合温度は、用いられる重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、通常 0~150℃の範囲内で行なわれる。このようにして得られた本発明の共重合体(A)~(D)は、そのままでもセメント添加剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いても良い。このようなアルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩;アンモ 20 ニア;有機アミンなどが好ましいものとして挙げられる。

【0052】本発明の共重合体(A)~(D)は、固形 分換算でセメント重量の0.01~10重量%、好まし くは0.05~5重量%となる比率の量を添加すれば良 い。添加量が0.01重量%未満では性能的に不十分で あり、逆に10重量%を超える量を使用しても経済性の 面から不利となる。本発明の共重合体(A)~(D)を 添加する対象となるセメント組成物は、少なくともセメ ントと水と本発明のセメント添加剤とを含むものであ り、セメントペースト(セメント水スラリー)、モルタ ルまたはコンクリートが例示される。セメント水ペース トはセメントと水と本発明のセメント添加剤とを必須成 分として含む。モルタルは、セメント水ペーストに、さ らに砂を必須成分として含んでなる。コンクリートは、 モルタルに、さらに石を必須成分として含んでなる。と れらセメントペースト、モルタル、コンクリートは、一 般に、セメント、水、細骨材、粗骨材から適宜選んで構 成されるが、フライアッシュ、高炉スラグ、シリカヒュ ーム、石灰石などの微粉体を添加しても良い。使用する セメントとしては、普通ポルトランドセメントが一般的 であるが、その他にも、例えば早強、超早強、中庸熱、 白色などのポルトランドセメントや、アルミナセメン ト、フライアッシュセメント、高炉セメント、シリカセ メントなどの混合ポルトランドセメントなども使用でき る。コンクリート1m'あたりのセメント使用量、単位 水量にはとりたてて制限はないが、高耐久性・高強度の コンクリートを製造する意味合いからは、単位水量10 0~185kg/m³、水/セメント比=10~70重 量%、好ましくは単位水量120~175kg/m³、

水/セメント比=20~65重量%が推奨される。 【0053】又、本発明のセメント添加剤は、公知のセ メント分散剤と併用することが可能である。併用する公 知のセメント分散剤としては、例えばリグニンスルホン 酸塩;ポリオール誘導体;ナフタレンスルホン酸ホルマ リン縮合物;メラミンスルホン酸ホルマリン縮合物;ポ リスチレンスルホン酸塩:特開平1-113419号公 報の如くアミノアリールスルホン酸-フェノールーホル ムアルデヒド縮合物、などのアミノスルホン酸系;特開 平7-267705号公報の如く(a)成分としてポリ アルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステル 系化合物と (メタ) アクリル酸系化合物との共重合体及 び/又はその塩、(b)成分としてポリアルキレングリ コールモノ (メタ) アリルエーテル系化合物と無水マレ イン酸との共重合体及び/又はその加水分解物及び/又 はその塩、(c)成分としてポリアルキレングリコール モノ (メタ) アリルエーテル系化合物とポリアルキレン グリコール系化合物のマレイン酸エステルとの共重合体 及び/又はその塩からなるセメント用分散剤、特許公報 第2508113号の如くA成分として(メタ)アクリ ル酸のポリアルキレングリコールエステルと(メタ)ア クリル酸(塩)との共重合体、B成分として特定のポリ エチレングリコールポリプロピレングリコール系化合 物、C成分として特定の界面活性剤からなるコンクリー ト混和剤、特開昭62-216950号公報の如く(メ タ)アクリル酸のポリエチレン(プロピレン)グリコー ルエステル或いはポリエチレン(プロピレン)グリコー ルモノ (メタ) アリルエーテル、 (メタ) アリルスルホ ン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合 30 体、特開平1-226757号公報の如く(メタ)アク リル酸のポリエチレン (プロピレン) グリコールエステ ル、(メタ) アリルスルホン酸(塩)、(メタ) アクリ ル酸(塩)からなる共重合体、特公平5-36377号 公報の如く(メタ)アクリル酸のポリエチレン(プロビ レン) グリコールエステル、(メタ) アリルスルホン酸 (塩) 或いはp-(メタ) アリルオキシベンゼンスルホ ン酸(塩)、(メタ)アクリル酸(塩)からなる共重合 体、特開平4-149056号公報の如くポリエチレン グリコールモノ (メタ) アリルエーテルとマレイン酸 (塩)との共重合体、特開平5-170501号公報の 如く(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエス テル、(メタ)アリルスルホン酸(塩)、(メタ)アク リル酸(塩)、アルカンジオールモノ(メタ)アクリレ ート、ポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレ ート、分子中にアミド基を有するα, β-不飽和単量体 からなる共重合体、特開平6-191918号公報の如 くポリエチレングリコールモノ (メタ) アリルエーテ ル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレー ト、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) ア 50 クリル酸(塩) (メタ)アリルスルホン酸(塩)或い はp-(メタ)アリルオキシベンゼンスルホン酸(塩) からなる共重合体、特開平5-43288号公報の如く アルコキシポリアルキレングリコールモノアリルエーテ ルと無水マレイン酸との共重合体、或いはその加水分解 物またはその塩、特公昭58-38380号公報の如く ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、マレイン 酸、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる 共重合体、或いはその塩またはそのエステル、特公昭5 9-18338号公報の如くポリアルキレングリコール モノ (メタ) アクリル酸エステル系単置体、(メタ)ア 10 クリル酸エステル系単量体、及びこれらの単量体と共重 合可能な単量体からなる共重合体、特開昭62-119 147号公報の如くスルホン酸基を有する(メタ)アク リル酸エステル及び必要によりこれと共重合可能な単量 体からなる共重合体、或いはその塩、特開平6-271 347号公報の如くアルコキシポリアルキレングリコー ルモノアリルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と 末端にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン誘導 体とのエステル化反応物、特開平6-298555号公 報の如くアルコキシボリアルキレングリコールモノアリ ルエーテルと無水マレイン酸との共重合体と末端に水酸 基を有するポリオキシアルキレン誘導体とのエステル化 反応物、などのポリカルボン酸(塩);などを挙げるこ とができ、これら公知のセメント分散剤の複数の併用も 可能である。

21

【0054】尚、これら公知のセメント分散剤を併用す る場合には、使用するセメント分散剤の種類、配合及び 試験条件等の違いにより一義的に決められないが、本発 明のセメント添加剤と公知のセメント分散剤との配合重 量比は、通常5~95:95~5、好ましくは10~9 0:90~10の範囲内である。更に、本発明のセメン ト添加剤は、以下に例示する様な、他の公知のセメント 添加剤(材)と組み合わせて使用することができる。

(1)水溶性高分子物質:ポリアクリル酸(ナトリウ ム)、ポリメタクリル酸(ナトリウム)、ポリマレイン 酸(ナトリウム)、アクリル酸・マレイン酸共重合物の ナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物;ポリエチレ ングリコール、ポリプロビレングリコール等のポリオキ シエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又 はそれらのコポリマー;メチルセルローズ、エチルセル ローズ、ヒドロキシメチルセルローズ、ヒドロキシエチ ルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、カルボキ シエチルセルローズ、ヒトロキシプロヒルセルロース等 の非イオン性セルローズエーテル類;酵母グルカンやキ サンタンガム、β-1.3グルカン類(直鎖状、分岐鎖 状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、バラ ミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等) 等の微生物醗酵によって製造される多糖類;ポリアクリ ルアミド;ポリビニルアルコール;デンプン;デンプン リン酸エステル;アルギン酸ナトリウム;ゼラチン;分 50 -テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、2,

子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びそ の四級化合物等。

- (2) 高分子エマルジョン: (メタ) アクリル酸アルキ ル等の各種ビニル単量体の共重合物等。
- (3) 遅延剤: グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボ ン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリ ウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニ ウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等の オキシカルボン酸;グルコース、フラクトース、ガラク トース、サッカロース、キシロース、アビトース、リポ ーズ、異性化糖などの単糖類や、二糖、三糖などのオリ ゴ糖、又はデキストリンなどのオリゴ糖、又はデキスト ランなどの多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類:ソル ビトール等の糖アルコール;珪弗化マグネシウム;リン 酸並びにその塩又はホウ酸エステル類:アミノカルボン 酸とその塩;アルカリ可溶タンパク質;フミン酸;タン ニン酸;フェノール;グリセリン等の多価アルコール; アミノトリ( メチレンホスホン酸) 、1-ヒドロキシエチ リデン-1,1- ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ( 20 メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ( メチレンホスホン酸)及びこれらのアルカリ金属塩、ア ルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。
  - (4) 早強剤・促進剤:塩化カルシウム、亜硝酸カルシ ウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシ ウム等の可溶性カルシウム塩;塩化鉄、塩化マグネシウ ム等の塩化物;硫酸塩;水酸化カリウム;水酸化ナトリ ウム;炭酸塩;チオ硫酸塩;ギ酸及びギ酸カルシウム等 のギ酸塩:アルカノールアミン:アルミナセメント;カ ルシウムアルミネートシリケート等。
  - (5)鉱油系消泡剤:燈油、流動パラフィン等。
  - (6) 油脂系消泡剤:動植物油、どま油、ひまし油、と れらのアルキレンオキシド付加物等。
  - (7) 脂肪酸系消泡剤:オレイン酸、ステアリン酸、こ れらのアルキレンオキシド付加物等。
  - (8) 脂肪酸エステル系消泡剤: グリセリンモノリシノ レート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノ ラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワック
  - (9) オキシアルキレン系消泡剤: (ポリ) オキシエチ レン(ポリ)オキシブロピレン付加物等のポリオキシア ルキレン類;ジエチレングリコールへプチルエーテル、 ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロ ピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシ プロピレン2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12~ 14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロビ レン付加物等の(ポリ)オキシアルキルエーテル類:ポ リオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチ レンノニルフェニルエーテル等の(ポリ)オキシアルキ レン (アルキル) アリールエーテル類:2,4,7,9

5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール, 3-メチルー 1 - ブチン - 3 - オール等のアセチレンアルコ ールにアルキレンオキシドを付加重合させたアセチレン エーテル類:ジエチレングリコールオレイン酸エステ ル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレ ングリコールジステアリン酸エステル等の (ポリ) オキ シアルキレン脂肪酸エステル類:ポリオキシエチレンソ ルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレン ソルビタントリオレイン酸エステル等の(ポリ)オキシ アルキレンソルビタン脂肪酸エステル類:ポリオキシブ 10 ロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエ チレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の (ポリ) オキシアルキレンアルキル (アリール) エーテ ル硫酸エステル塩類; (ポリ) オキシエチレンステアリ ルリン酸エステル等の (ポリ) オキシアルキレンアルキ ルリン酸エステル類:ポリオキシエチレンラウリルアミ ン等の(ポリ)オキシアルキレンアルキルアミン類;ポ リオキシアルキレンアミド等。

(10) アルコール系消泡剤: オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

- (11) アミド系消泡剤:アクリレートポリアミン等。
- (12) リン酸エステル系消泡剤:リン酸トリブチル、 ナトリウムオクチルホスフェート等。
- (13)金属石鹸系消泡剤:アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。
- (14)シリコーン系消泡剤:ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン(ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン)、フルオロシリコーン油等。

(15) AE剤: 樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS (アルキルベンゼンスルホン酸)、LAS (直鎖アルキルベンゼンスルホン酸)、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル(フェニル)エーテル、ポリオキシエチレンアルキル(フエニル)エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル(フエニル)エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハク酸、αーオレフィンスルホネート等。

(16)その他界面活性剤:オクタデシルアルコールやステアリルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6~30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6~30個の炭素原子を有する7ルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6~30個の炭素原子を有するアリン酸等の分子内に6~30個の炭素原子を有するカルボ 50

ン酸に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキシド誘導体類:アルキル基又はアルコキシ基を置換基として有しても良い、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類:各種アニオン性界面活性剤:アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤;各種ノニオン性界面活性剤;各種両性界面活性剤等。

(17)防水剤:脂肪酸(塩)、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス

- (18)防錆剤:亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。
- (19) ひび割れ低減剤: ポリオキシアルキルエーテル類; 2-メチル-2、4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。
- (20) 膨張材;エトリンガイト系、石炭系等。

【0055】その他の公知のセメント添加剤(材)としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、20 乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができ、これら公知のセメント添加剤(材)の複数の併用も可能である。

【0056】特に好適な実施形態としては次の1)~ 3)が挙げられる。

- 1) ①本発明のセメント添加剤、②リグニンスルホン酸塩の2成分を必須とする組み合わせ。尚、①本発明のセ30 メント添加剤と②リグニンスルホン酸塩の配合重量比としては5~95:95~5の範囲が好ましく、10~90:90~10の範囲がより好ましい。
  - 2) ①本発明のセメント添加剤、②オキシアルキレン系 消泡剤の2成分を必須とする組み合わせ。尚、②のオキ シアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①の本発 明のセメント添加剤に対して0.01~10重量%の範 囲が好ましい。
  - 3) ①本発明のセメント添加剤、②特公昭59-18338号公報の如くポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体、(メタ)アクリル酸エステル系単量体、及びこれらの単量体と共重合可能な単量体からなる共重合体、③オキシアルキレン系消泡剤の3成分を必須とする組み合わせ。尚、③のオキシアルキレン系消泡剤の配合重量比としては、①の本発明のセメント添加剤と②の共重合体の合計量に対して0.01~10重量%の範囲が好ましい。

[0057]

【実施例】以下、本発明の実施例と比較例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、例中に特に断りのない限り%は重

量%を表すものとする。

くアルキレンオキシド鎖の付加モル数の分布および平均付加モル数の測定方法>共重合体を水酸化ナトリウム水溶液によって加水分解し、得られたアルコールを構成するアルキレンオキシドの組成(重量比)を液体クロマトグラフィーにより測定した。付加モル数を重量平均したものを平均付加モル数とした。

25

【0058】-液体クロマトグラフィー測定条件-測定機種: Milleniumシステム (Waters 製)

検出器:410RI検出器(Waters製)

使用カラム: ODS-2 3本(GLサイエンス製) 使用溶離液: アセトニトリル6000g、水8946g 及び酢酸54gを30%水酸化ナトリウム水溶液でpH 4に調整したもの

流速: 0. 6 m l / m i n

測定温度:35℃

<共重合体の重量平均分子量(Mw)の測定方法>以下の条件により測定した。

【0059】測定機種:Milleniumシステム(Waters製)

検出器:410RI検出器(Waters製)

使用カラム: TSK-GEL G4000SWXL、TSK-GEL G3000SWXL、TSK-GEL G2000SWXL (東ソー製)

使用溶離液: アセトニトリル1765g、水3235g 及び酢酸ナトリウム三水和物34gを酢酸でpH6に調 整したもの

流速: l. Oml/min

測定温度:25℃

標準試料:重量平均分子量(Mw)が170,000、 85,000、46,000、26,000、12,6 00、7,100のポリエチレングリコール

[製造例1]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管お よび還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水169. 4gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素 雰囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシボリエチ レングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレ ート(エチレンオキシドの平均付加モル数75、プロピ レンオキシドの平均付加モル数2)52.9g、アクリ 40 ル酸 7. 1 g、 30% 水酸化ナトリウム水溶液 0. 5 g、水39、5g、3-メルカプトプロピオン酸0、6 gを混合したモノマー水溶液ならびに1. 15%過硫酸 ナトリウム水溶液24gを4時間かけて反応容器内に滴 下した。滴下終了後、さらに1.15%過硫酸ナトリウ ム水溶液6gを1時間かけて滴下した。その後、1時間 引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結さ せ、重量平均分子量34,900の本発明の共重合体 (1)の水溶液を得た。

[製造例2]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管お 50 共重合体(3)の水溶液を得た。

よび還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水169. 4gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素 雰囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシボリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノアクリレート52.7g、アクリル酸2.1g、メタクリル酸 5.2g、30%水酸化ナトリウム水溶液0.4g、水36.9g、3ーメルカプトプロピオン酸0.6gを混合したモノマー水溶液ならびに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液24gを4時間かけて反応容器内に滴下した。滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水溶液6gを1時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させた。得られた共重合体を30%水酸化ナトリウムでpH7.0まで中和して重量平均分子量35.600の本発明の共重合体(2)の水溶液を得た。

【0060】得られた共重合体(2)について上記測定方法にしたがってアルキレンオキシド鎖の付加モル数の分布および平均付加モル数を測定したところ、エチレンオキシドの平均付加モル数75、プロピレンオキシドの20 平均付加モル数2.6、エチレンオキシド導入量96.6モル%、m/n=28.8であった。以下に、プロピレンオキシドの付加モル数の分布を示す。

[0061]

	プロピレンオキシドの付加モル数		<b>建量</b> %		
	0		0		
	1	15.	0		
	2	33.	5		
	3	30.	2		
	4	15.	3		
30	5	4.	9		
•	6	1.	1		
	7以上		C		

[製造例3]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管お よび還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水169. 4gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素 雰囲気下で80℃まで加熱した。次に製造例2で用いた のと同じメトキシボリエチレングリコールポリプロピレ ングリコールモノアクリレート34.2g、メトキシボ リエチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオ キシドの平均付加モル数23)18.7g、アクリル酸 7. 2g、30%水酸化ナトリウム水溶液0.5g、水 34.8g、3-メルカプトプロピオン酸0.5gを混 合したモノマー水溶液ならびに2.3%過硫酸アンモニ ウム水溶液24gを4時間かけて反応容器内に滴下し た。滴下終了後、さらに2.3%過硫酸アンモニウム水 溶液6gを1時間かけて滴下した。その後、1時間引き 続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結させた。 得られた共重合体を30%水酸化ナトリウムでpH7. 0まで中和して重量平均分子量34,300の本発明の

[製造例4]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管お よび還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水99.6 gを仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰 囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシボリエチレ ングリコールポリブチレングリコールモノアクリレート 107.5g、アクリル酸27.5g、30%水酸化ナ トリウム水溶液2.1g、水31.6g、3-メルカブ トプロピオン酸 1. 7gを混合したモノマー水溶液なら びに9%過硫酸アンモニウム水溶液24gを4時間かけ て反応容器内に滴下した。滴下終了後、さらに9%過硫 10 酸アンモニウム水溶液6gを1時間かけて滴下した。そ の後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反 応を完結させた。得られた共重合体を30%水酸化ナト リウムで p H 7. 0まで中和して重量平均分子量20. 200の本発明の共重合体(4)の水溶液を得た。

【0062】得られた共重合体(4)について上記測定 方法にしたがってアルキレンオキシド鎖の付加モル数の 分布および平均付加モル数を測定したところ、エチレン オキシドの平均付加モル数25、ブチレンオキシドの平 均付加モル数2.6、エチレンオキシド導入量90.6 20 モル%、q/p=9. 6であった。以下に、プチレンオ キシドの付加モル数の分布を示す。

[0063]

ブチレンオキシドの付加モル数	重量%
0	0
1 .	11.7
2	36.4
3	35.0
4	16.9
5以上	0

[比較製造例1]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入 管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水り 9.8 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、 窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシポリ エチレングリコールポリプロピレングリコールモノアク リレート (エチレンオキシドの平均付加モル数25、プ ロピレンオキシドの平均付加モル数2)118.9g、 アクリル酸16.0g、30%水酸化ナトリウム水溶液 1.0g、水32.7g、3-メルカプトプロピオン酸 1. 5gを混合したモノマー水溶液ならびに1. 15% 過硫酸ナトリウム水溶液24gを4時間かけて反応容器 内に滴下した。滴下終了後、さらに1.15%過硫酸ナ トリウム水溶液6gを1時間かけて滴下した。その後、 1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完 結させ、重量平均分子量22,300の比較共重合体 (1)の水溶液を得た。

[比較製造例2]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入 管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水16 9 g を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素 雰囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシポリエチ 50

レングリコールモノアクリレート(エチレンオキシドの 平均付加モル数75)55.3g、アクリル酸7.5 g、30%水酸化ナトリウム水溶液0.1g、水40. 0g、3-メルカプトプロピオン酸1.0gを混合した モノマー水溶液ならびに4.6%過硫酸ナトリウム水溶 液24gを4時間かけて反応容器内に滴下した。滴下終 了後、さらに4.6%過硫酸ナトリウム水溶液6gを1 時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃ に温度を維持し、重合反応を完結させ、重量平均分子量 19,800の比較共重合体(2)の水溶液を得た。 [参考製造例1]温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入 管および還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水16 9. 4gを仕込み、撹拌下に反応容器内を窒素置換し、 ・窒素雰囲気下で80℃まで加熱した。次にメトキシボリ エチレングリコールモノメタクリレート(エチレンオキ シドの平均付加モル数25)121.2g、メタクリル 酸13.8g、30%水酸化ナトリウム水溶液0.2 g、水33.5g、3-メルカプトプロピオン酸0.7 gを混合したモノマー水溶液ならびに5.2%過硫酸ア ンモニウム水溶液24gを4時間かけて反応容器内に滴 下した。滴下終了後、さらに5.2%過硫酸アンモニウ ム水溶液6gを1時間かけて滴下した。その後、1時間 引き続いて80°Cに温度を維持し、重合反応を完結さ せ、重量平均分子量24,600のポリカルボン酸の水 溶液を得た。

[実施例1~8、比較例1~2]セメント添加剤とし て、製造例1~4で得られた本発明の共重合体(1)~ (4)、比較製造例1~2で得られた比較共重合体 (1)、(2)および参考製造例で得られたポリカルボ 30 ン酸を表1に示す配合量で添加したモルタルを調製し、 フロー値の経時変化およびモルタル均一時間を測定し た。

【0064】試験に使用した材料およびモルタル配合 は、秩父小野田普通ポルトランドセメント600g、豊 浦標準砂600g、セメント添加剤を含む水溶液210

<モルタル試験方法>モルタルはモルタルミキサーによ り機械練りでセメントと砂を低速で30秒間空練りし、 ついで剤込みの水を投入して3分間混練して調製した。 モルタル均一時間は目視でモルタルが均一状態になった 時間をモルタル均一時間とした。ついで、調製したモル タルを注水後5分後、30分後、60分後、90分後に それぞれ、直径55mm、高さ55mmの中空円筒にモ ルタルを詰め、次に、円筒を垂直に持ちあげた後、テー ブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定 し、この平均値をフロー値とした。結果を表1に示し

[0065]

【表1】

		添加量	ずりかなン酸	モルタル	モルタルフロ <i>ー</i> 値(mm)			
		(wt%/t/>/) 1)	(wt%/セメント)"	均一時間(sec) <sup>2)</sup>	5分後	30分後	60分後	90分後
実施例1	本発明の共重合体(1)	0. 15	-	60	110	100	90	75
実施例2	本発明の共重合体(2)	0. 15	-	60	104	92	79	72
実施例3	本発明の共重合体(3)	0. 15	-	60	110	97	81	70
実施例4	本発明の共重合体(4)	0, 25	-	15	113	93	87	82
実施例 5	本発明の共重合体(1)	0. 075	0. 075	70	118	100	91	77
実施例6	本発明の共重合体(2)	0. 075	0. 075	70	119	102	82	77
実施例7	本発明の共重合体(3)	0. 075	0. 075	70	110	99	77	73
実施例8	本発明の共重合体(4)	0. 125	0. 125	30	115	96	89	84
比較例1	比較共重合体(1)	0. 15	-	120	110	95	80.	65
比較例2	比較共重合体(2)	0. 15	-	70	110	75	55	,

- 1) セメント重量に対する固形分重量%
- 2) モルタルが均一状態になった時間

【0066】表1の結果から、モルタル均一時間について、本発明の共重合体(1)~(4)と比較共重合体(1) および(2)を比較してみると、実施例1~3の本発明の共重合体(1)~(3)が60秒であり、実施例4の本発明の共重合体(4)が15秒であるのに対して、比較例1の比較共重合体(1)が120秒および比20較例2の比較共重合体(2)が70秒であり、本発明の共重合体(1)~(4)が非常にモルタル均一時間が速くなっているのがわかる。

【0067】との理由としては、本発明の共重合体 (1)~(3)が繰り返し単位(I)中のエチレンオキ シド付加モル数が75モルであるのに対して、比較共重 合体(1)ではエチレンオキシド付加モル数が25モル であり、本発明の共重合体(1)~(3)の方がエチレ ンオキシド付加モル数が多いため親水性が高くなってお り、モルタル混練性能に重要なセメント粒子への湿潤性 の付与などの面で有利であると考えられる。また、本発 明の共重合体(4)は繰り返し単位(VII)中のエチ レンオキシド付加モル数は25モルと、比較共重合体 (1)と同じモル数であるが、エステル結合部分にブチ レンオキシド鎖を有する本発明の共重合体(4)は、エ ステル結合部分にプロビレンオキシド鎖を有する比較共 重合体(1)に比べて、エステル結合部分の疎水性が強 く、セメントアルカリ中で加水分解を抑制する効果が大 きい。その結果、モルタル混練性能が飛躍的に向上した と考えられる。 【0068】また、比較共重合体(2)については、エ

チレンオキシド付加モル数が75モルと本発明の共重合体(1)~(3)と同じであるが、アクリル酸とのエステル結合部分にプロビレンオキシド部分を持たないためにセメントアルカリ中で容易に加水分解が起こり本発明の共重合体(1)~(3)では、エステル結合部分にプロビレンオキシド部分を有しており、また本発明の共重合体(4)では、エステル結合部分にブチレンオキシド部分を有しており、

プロピレンオキシドまたはブチレンオキシドの疎水性および立体障害効果によりエチレンオキシドのみ有する比較共重合体(2)よりも加水分解を抑えることができたと考えられる。

【0069】フロー値の経時変化について、本発明の共 重合体(1)~(4)と比較共重合体(1)および

(2)を比較してみると、実施例 $1\sim4$ の本発明の共重合体(1) $\sim$ (4)が90分後のモルタルフロー値が70 $\sim82$ mmであるのに対して、比較例1の比較共重合体(1)では65mmまで低下している。また、比較例2の比較共重合体(2)にいたっては、60分後に55mmまで低下しており、本発明の共重合体(1) $\sim$ 

(4)が非常に優れた流動保持性を有していることがわ かる。

【0070】流動保持性の経時的低下の原因としては、①セメント粒子に吸着した共重合体がセメント粒子の経時的水和反応により生成する結晶の中に埋もれていくため流動保持性が低下する、②セメントアルカリ中で共重合体が分解する、等の理由が考えられる。比較共重合体(1)が本発明の共重合体(1)~(3)よりも流動保持性が低下している原因は、本発明の共重合体(1)~(3)のエチレンオキシド付加モル数が75モルであるのに対して、比較共重合体(1)のエチレンオキシド付加モル数が25モルと小さいためにセメント粒子の水和反応により生成する結晶内に埋もれていく時間が本発明の共重合体(1)よりも速いため流動保持性が低下すると考えられる。また、本発明の共重合体(4)はエチレンオキシド付加モル数は25モルと、比較共重合体

(1)と同じモル数であるが、エステル結合部分にブチレンオキシド鎖を有する本発明の共重合体(4)は、エステル結合部分にプロビレンオキシド鎖を有する比較共重合体(1)に比べてセメント粒子近傍は若干疎水性が強いのではないかと考えられる。その若干の疎水性ゆえに流動保持性が改善されたと考えられる。

[0071] また、比較共重合体(2) が本発明の共重 50 合体(1)~(4)よりも流動保持性が低下している原

因は、比較共重合体(2)は、エチレンオキシド付加モ ル数が75モルと本発明の共重合体(1)~(3)と同 じであるが、アクリル酸とのエステル結合部分にプロピ レンオキシドやブチレンオキシドを持たないエチレンオ ・キシドであるために親水性が高く、セメントアルカリ中 でエステルの加水分解が容易に起こり、経時的に分散基 であるメトキシボリエチレングリコール部分を失うため に、本発明の共重合体(1)~(4)よりも流動保持性 が低下したと考えられる。

共重合体(1)~(4)は従来のポリカルボン酸と併用\*

\* して用いた場合にも、良好なモルタル混錬性能と優れた 流動保持性能を発揮することがわかる。

[0073]

【発明の効果】以上述べたように、本発明のセメント添 加剤を用いればモルタルおよびコンクリートの混練時間 を短縮することができるので高流動コンクリートにも有 効であり、モルタルやコンクリートの製造時間を短縮で き生産性を向上させることができる。さらに、本発明の セメント添加剤は優れた流動保持性能を有しているので 【0072】また、実施例5~8の結果から、本発明の 10 モルタルやコンクリートの作業性を向上させることがで きる。

#### フロントページの続き

#### (72)発明者 川上 浩克

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

(72)発明者 田中 宏道

> 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内

(72) 発明者 枚田 健

> 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内